

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-073457

(43)Date of publication of application : 12.03.2003

(51)Int.Cl.

C08G 59/62
B29C 67/00
C08G 59/68
// B29K 63:00

(21)Application number : 2001-263719

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 31.08.2001

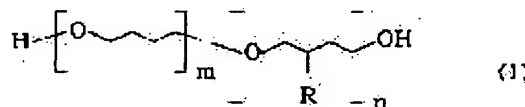
(72)Inventor : CHIKAOKA SATOYUKI

(54) RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL THREE-DIMENSIONAL MOLDING AND OPTICAL THREE-DIMENSIONAL MOLDING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition for an optical three-dimensional molding, wherein a molded product, that is less in deformation without cure-prevention by oxygen, also less in shrinkage in curing, and has such dimension as desired, can easily be obtained, and to provide a method for an optical three-dimensional molding.

SOLUTION: This resin composition is essentially composed of (A) a cationic polymerizable organic compound having an epoxide structure of one or above in a molecule, (B) a polyether having a constituent unit shown by general formula (1) that has hydroxyl groups at both ends, and (C) an energy-ray sensitive cationic polymerization initiator.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-73457

(P2003-73457A)

(43) 公開日 平成15年3月12日 (2003.3.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	4 F 2 1 3
B 2 9 C 67/00		B 2 9 C 67/00	4 J 0 3 6
C 0 8 G 59/68		C 0 8 G 59/68	
// B 2 9 K 63:00		B 2 9 K 63:00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-263719(P2001-263719)

(22) 出願日 平成13年8月31日 (2001.8.31)

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 近岡 里行

東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

(74) 代理人 100096714

弁理士 本多 一郎

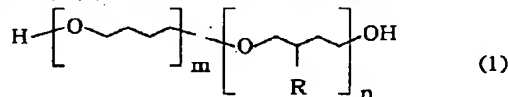
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学的立体造形用樹脂組成物およびこれを用いた光学的立体造形方法

(57) 【要約】

【課題】 酸素による硬化阻害が起こらず、変形が少ないという優れた特徴を有するとともに、硬化時の収縮が小さく、所望の寸法の造形物を得ることが容易であり、しかも、得られた造形物の荷重たわみ性や引っ張り伸び性が良好である光学的立体造形用樹脂組成物およびこれを用いた光学的立体造形方法を提供する。

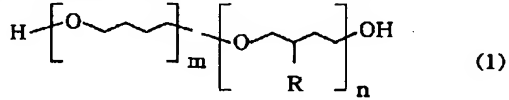
【解決手段】 必須の構成成分として、(A) エポキシド構造を分子内に1つもしくは2つ以上有するカチオン重合性有機化合物と、(B) 下記一般式(1)、



で表される構成単位を有する、両末端に水酸基を有するポリエーテルと、(C) エネルギー線感受性カチオン重合開始剤と、を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 必須の構成成分として、(A) エポキシド構造を分子内に1つもしくは2つ以上有するカチオン重合性有機化合物と、(B) 下記一般式(1)、

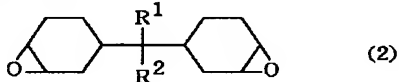


(式中、mおよびnは、平均分子量500～10000を与え、m:n=100:0～0:100である数であり、m≠0かつn≠0の場合はブロック共重合、ランダム共重合または交互共重合のいずれの形態での重合をも表し、Rは炭素数1～8の炭化水素基である)で表される構成単位を有する、両末端に水酸基を有するポリエーテルと、(C) エネルギー線感受性カチオン重合開始剤と、を含有することを特徴とする光学の立体造形用樹脂組成物。

【請求項2】 さらに、(D) ラジカル重合性有機物質と、(E) エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤と、を含有する請求項1記載の光学の立体造形用樹脂組成物。

【請求項3】 前記(A) カチオン重合性有機化合物が、シクロヘキセンオキシド構造を分子内に1つもしくは2つ以上有する請求項1または2記載の光学の立体造形用樹脂組成物。

【請求項4】 前記(A) カチオン重合性有機化合物が、下記一般式(2)、



(式中、R¹およびR²は、同一でも異なってもよく、メチル基または水素原子である)で表される化合物である請求項3記載の光学の立体造形用樹脂組成物。

【請求項5】 前記(B) ポリエーテルが、前記式(1)(但し、式中、m:n=95:5～70:30であり、Rはメチル基である)で表される構成単位を有する請求項1～4のうちいずれか一項記載の光学の立体造形用樹脂組成物。

【請求項6】 エネルギー線硬化性樹脂組成物の任意の表面に、エネルギー線を照射し、該樹脂組成物のエネルギー線照射表面を硬化させて所望の厚さの硬化層を形成し、該硬化層上に前述のエネルギー線硬化性樹脂組成物をさらに供給して、これを同様に硬化させ、前述の硬化層と連続した硬化層を得る積層操作を行い、この操作を繰り返すことによって三次元の立体物を得る光学の立体造形方法において、前記エネルギー線硬化性樹脂組成物が、請求項1～5のうちいずれか一項記載の光学の立体造形用樹脂組成物であることを特徴とする光学の立体造形方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学の立体造形用樹脂組成物(以下、単に「樹脂組成物」とも称する)およびこれを用いた光学の立体造形方法に関し、詳しくは、荷重たわみ性や引っ張り伸び性に優れた造形物が得られる光学の立体造形用樹脂組成物およびこれを用いた光学の立体造形方法に関する。

【0002】

【従来の技術】光学の立体造形とは、特開昭60-247515号公報に記載されているように、光硬化性を有する各種樹脂を容器に入れ、上方からアルゴンレーザ、ヘリウムカドミウムレーザ、固体レーザ、半導体レーザ等のビームを該樹脂の任意の部分に照射し、照射を連続的に行うことによって、樹脂の上記ビーム照射部位を硬化させ、これにより目的とする平面を創生して硬化層を形成する。続いて、該硬化層上に前述の光硬化性を有する樹脂をさらに1層分供給して、これを上記と同様に硬化し、前述の硬化層と連続した硬化層を得る積層操作を行い、この操作を繰り返すことによって目的とする三次元の立体物を得る方法である。

【0003】従来、上記光学の立体造形に用いられていた樹脂としては、まずラジカル重合性樹脂組成物があり、例えば、特開平2-228312号公報や、特開平5-279436号公報には、(メタ)アクリル樹脂を中心とした立体造形用樹脂組成物が開示されている。また特開平2-145616号公報には、変形の低減を目的として、液状樹脂と見かけ上比重差が0.2未満である微小粒子を含む光学の立体造形用樹脂組成物が開示されている。さらに、造形物の精度向上のために、特開平3-15520号公報には、エチレン系不飽和モノマー、光開始剤および不溶性放射線偏向物質からなる組成物の報告が、また、特開平3-41126号公報にはエチレン系不飽和モノマー、光開始剤および可溶性放射線偏向物質からなる組成物の報告が各々なされている。さらにまた、特開平4-85314号公報には、シリコンウレタンアクリレート、多官能エチレン性不飽和化合物を有する化合物および光重合開始剤を含む樹脂組成物が開示されている。

【0004】また、他の光学の立体造形用樹脂としては、カチオン重合性樹脂組成物が知られている。例えば、特開平1-213304号公報にはエネルギー線硬化型カチオン重合性有機化合物とエネルギー線感受性カチオン重合開始剤とを含有することを特徴とする発明が記載されている。また、特開平2-28261号公報には、エネルギー線硬化型カチオン重合性有機化合物に一部エネルギー線硬化型ラジカル重合性有機化合物を配合した、低収縮率、高解像度の樹脂が開示されている。さらに、特開平2-80423号公報には、エポキシ樹脂にビニルエーテル樹脂と、エネルギー線感受性カチオン

重合開始剤と、ラジカル硬化性樹脂と、エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤とを配合した樹脂組成物が開示されている。さらにまた、特開平2-75618号公報には、エネルギー線硬化性カチオン重合性有機化合物、エネルギー線感受性カチオン重合開始剤、エネルギー線ラジカル重合性有機化合物、エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤および水酸基含有ポリエステルを含有することを特徴とする光学的立体造形用樹脂組成物が開示されている。

【0005】また、特開平10-87791号公報には、エポキシ樹脂と光カチオン重合開始剤と、アクリル樹脂と光ラジカル開始剤とアルキレンオキシドを付加したフェノール系化合物を含有することを特徴とする光学的立体造形用樹脂組成物が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような、ラジカル重合性樹脂やそれを主成分とした光学的立体造形用樹脂組成物は、ラジカル重合を用いているために、何れの樹脂（組成物）を用いた場合でも酸素による硬化阻害が起こり、また、これらの樹脂は硬化時の収縮が大きく、所望の寸法の造形物を得ることが困難であった。

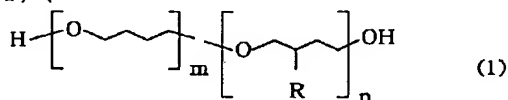
【0007】また、上記のような、カチオン重合性樹脂やそれを主成分とした光学的立体造形用樹脂組成物は、酸素による硬化阻害が起こらず、樹脂中の活性子により光遮断後も硬化が進行することから、後硬化処理が不要であり、変形が少ないという優れた特徴を有し、さらに、硬化時の収縮が小さいために所望の寸法の造形物を得ることができるという利点もあるが、一方で得られた造形物の荷重たわみ性や可とう性、引っ張り伸び性が十分でないという欠点があった。

【0008】そこで本発明の目的は、酸素による硬化阻害が起こらず、変形が少ないという優れた特徴を有するとともに、硬化時の収縮が小さく、所望の寸法の造形物を得ることが容易であり、しかも、得られた造形物の荷重たわみ性や引っ張り伸び性が良好である光学的立体造形用樹脂組成物およびこれを用いた光学的立体造形方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解消すべく鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。即ち、上記課題を解決するために、本発明の光学的立体造形用樹脂組成物は、必須の構成成分として、

(A) エポキシド構造を分子内に1つもしくは2つ以上有するカチオン重合性有機化合物と、(B) 下記一般式(1)、



10

20

30

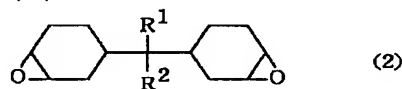
40

50

(式中、mおよびnは、平均分子量500~10000を与え、m:n=100:0~0:100である数であり、m≠0かつn≠0の場合はブロック共重合、ランダム共重合または交互共重合のいずれの形態での重合を表し、Rは炭素数1~8の炭化水素基である)で表される構成単位を有する、両末端に水酸基を有するポリエーテルと、(C) エネルギー線感受性カチオン重合開始剤と、を含有することを特徴とするものである。

【0010】本発明の光学的立体造形用樹脂組成物においては、上記(A)~(C)に加えてさらに、(D) ラジカル重合性有機物質と、(E) エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤と、を含有することが好ましい。

【0011】また、前記(A) カチオン重合性有機化合物が、好ましくはシクロヘキセンオキシド構造を分子内に1つもしくは2つ以上有し、より好ましくは、下記一般式(2)、



(式中、R¹およびR²は、同一でも異なってもよく、メチル基または水素原子である)で表される化合物である。さらに、前記(B) ポリエーテルが、前記式(1)(但し、式中、m:n=95:5~70:30であり、Rはメチル基である)で表される構成単位を有することが好ましい。

【0012】また、本発明の光学的立体造形方法は、エネルギー線硬化性樹脂組成物の任意の表面に、エネルギー線を照射し、該樹脂組成物のエネルギー線照射表面を硬化させて所望の厚さの硬化層を形成し、該硬化層上に前述のエネルギー線硬化性樹脂組成物をさらに供給して、これを同様に硬化させ、前述の硬化層と連続した硬化層を得る積層操作を行い、この操作を繰り返すことによって三次元の立体物を得る光学的立体造形方法において、前記エネルギー線硬化性樹脂組成物が、本発明の上記光学的立体造形用樹脂組成物であることを特徴とするものである。

【0013】

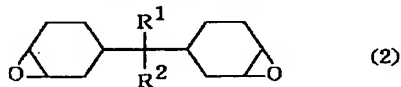
【発明の実施の形態】本発明に使用する(A) エポキシド構造を分子内に1つもしくは2つ以上有するカチオン重合性有機化合物としては、特に限定されず、例えば、脂環族エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物などを使用することができる。

【0014】前記脂環族エポキシ化合物の具体例としては、例えば、少なくとも1個の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテルまたはシクロヘキセンやシクロペンテン環含有化合物を酸化剤でエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキサイド構造やシクロペンテンオキサイド構造含有化合物が挙げられる。

【0015】例えば、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシル-3, 4-エポキシ-1-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、ジシクロペンタジエンジエポキシサイド、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル等を挙げることができる。

【0016】このような脂環族エポキシ化合物として好適に使用できる市販品としては、UVR-6100、UVR-6105、UVR-6110、UVR-6128、UVR-6200(以上、ユニオンカーバイド社製)、セロキサイド2021、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、セロキサイド2000、セロキサイド3000、サイクロマーA200、サイクロマーM100、サイクロマーM101、エポリッドGT-301、エポリッドGT-302、エポリッドGT-401、エポリッドGT-403、ETHB、エポリッドHD300(以上、ダイセル化学工業(株)製)、KRM-2110、KRM-2199(以上、旭電化工業(株)製)等を挙げることができる。

【0017】さらに、前記一般式(2)、



(式中、R¹およびR²は、同一でも異なってもよく、メチル基または水素原子である)で表される脂環族エポキシ化合物も好適に挙げることができ、具体的には、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エタン等を挙げることができる。

【0018】また、前記脂環族エポキシ化合物としては特に限定されず、例えば、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキシサイド付加物のポリグリシジルエー

テル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートのビニル重合により合成したホモポリマー、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートとその他のビニルモノマーとのビニル重合により合成したコポリマー等を挙げることができる。

【0019】代表的な具体的化合物としては、例えば、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ソルビトールのテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテルなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、また、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキシサイドを付加することによって得られるポリエーテルポリオール、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノール、また、これらにアルキレンオキシサイドを付加することによって得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシ化ポリブタジエン等を挙げることができる。

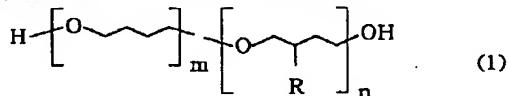
【0020】さらに、前記芳香族エポキシ化合物としては特に限定されず、例えば、少なくとも1個の多価フェノールまたはそのアルキレンオキシサイド付加物のポリグリシジルエーテル等を挙げることができ、具体的には、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、またはこれらに更にエチレンオキシサイドやプロピレンオキシサイドなどのアルキレンオキシサイドを付加した化合物のグリシジルエーテルやノボラック樹脂のグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

【0021】前記芳香族および脂肪族エポキシ化合物として好適に使用できる市販品としては、エピコート801、エピコート828(以上、油化シェルエポキシ社製)、PY-306、0163、DY-022(以上、チバガイギー社製)、KRM-2720、EP-4100、EP-4000、EP-4080、EP-4900、ED-505、ED-506(以上、旭電化工業(株)製)、エポライトM-1230、エポライトEH DG-L、エポライト40E、エポライト100E、エポライト200E、エポライト400E、エポライト70P、エポライト200P、エポライト400P、エポライト1500NP、エポライト1600、エポライト80MF、エポライト100MF、エポライト400

0、エポライト3002、エポライトFR-1500（以上、共栄社化学（株）製）、サントートST0000、YD-716、YH-300、PG-202、PG-207、YD-172、YDPN638（以上、東都化成（株）製）等を挙げることができる。

【0022】上記（A）成分としての、エポキシド構造を分子内に1つもしくは2つ以上有するカチオン重合性有機化合物の中でも、上記のようなシクロヘキセンオキサイド構造を有するエポキシ化合物が、硬化性（硬化速度）の点で好ましい。さらに、上記式（2）で表されるエポキシ化合物は、硬化性（硬化速度）が特に優れているために、より好ましく用いることができる。

【0023】本発明に使用する（B）両末端に水酸基を有するポリエーテルとは、下記一般式（1）、



（式中、 m および n は、平均分子量500～10000を与え、 $m:n=100:0\sim0:100$ である数であり、 $m\neq 0$ かつ $n\neq 0$ の場合はブロック共重合、ランダム共重合または交互共重合のいずれの形態での重合をも表し、 R は炭素数1～8の炭化水素基である）で表される構成単位を有する化合物である。

【0024】 R は、炭素原子数1～8の炭化水素基であればよいが、炭素原子数が多いほど得られる造形物の荷重たわみ温度が低下する傾向があるので、好ましくは3未満である。

【0025】 m は、式（1）中にあってブチレンオキサイド基の重合度を表す数であり、 n は、同様に2-置換ブチレンオキサイド基の重合度を表す数である。

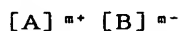
【0026】また、 m 、 n の数は、 $m:n=100:0\sim0:100$ 、即ち、 m および n が同時に0でなければ差し支えないが、 m が多いほど室温付近で固体になりやすく取り扱いが不便となる傾向があり、また、 n が多いほど得られる造形物の荷重たわみ温度が低下する傾向があるので、好ましくは、 $m:n=95:5\sim70:30$ である。

【0027】さらに、 m および/または n は、前記一般式（1）で表される化合物の平均分子量が500～10000の範囲となるように選択される数である。平均分子量が500未満では十分な可とう性が発揮されず、また10000を超えると粘度が高すぎて、取り扱いが困難となる。

【0028】（B）成分である上記両末端に水酸基を有するポリエーテルは、前記（A）エポキシド構造を分子内に1つもしくは2つ以上有するカチオン重合性有機化合物に対して、水酸基/エポキシ基のモル比が0.5/99.5から20/80の比になるような割合で使用することが好ましい。これは、水酸基の割合がこの範囲よ

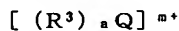
り低い比率では造形物において十分な可とう性が発揮され難い場合があり、この範囲を超えると造形物の荷重たわみ温度が悪化する傾向があるためである。

【0029】本発明に使用する前記（C）エネルギー線感受性カチオン重合開始剤とは、エネルギー線照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出させることが可能な化合物であればどのようなものでも差し支えないが、好ましくは、エネルギー線の照射によってルイス酸を放出するオニウム塩である複塩、またはその誘導体である。かかる化合物の代表的なものとしては、下記一般式、



で表される陽イオンと陰イオンの塩を挙げることができる。

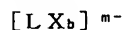
【0030】ここで陽イオン $[A]^{m+}$ はオニウムであることが好ましく、その構造は、例えば、下記一般式、



で表すことができる。

【0031】更にここで、 R^3 は炭素原子数が1～60であり、炭素原子以外の原子をいくつ含んでいてもよい有機の基である。 a は1～5なる整数である。 a 個の R^3 は各々独立で、同一でも異なってもよい。また、少なくとも1つは、芳香環を有する上記の如き有機の基であることが好ましい。 Q はS、N、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl、F、 $N=N$ からなる群から選ばれる原子あるいは原子団である。また、陽イオン $[A]^{m+}$ 中の Q の原子価を q としたとき、 $m=a-q$ なる関係が成り立つことが必要である（但し、 $N=N$ は原子価0として扱う）。

【0032】また、陰イオン $[B]^{n-}$ は、ハロゲン化物錯体であることが好ましく、その構造は、例えば、下記一般式、



で表すことができる。

【0033】更にここで、 L はハロゲン化物錯体の中心原子である金属または半金属（Metalloid）であり、B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co等である。 X はハロゲン原子である。 b は3～7なる整数である。また、陰イオン $[B]^{n-}$ 中の L の原子価を p としたとき、 $m=b-p$ なる関係が成り立つことが必要である。

【0034】上記一般式の陰イオン $[LX_b]^{n-}$ の具体例としては、テトラフルオロボレート（ BF_4 ） $^-$ 、ヘキサフルオロフスフェート（ PF_6 ） $^-$ 、ヘキサフルオロアンチモネート（ SbF_6 ） $^-$ 、ヘキサフルオロアルセネート（ AsF_6 ） $^-$ 、ヘキサクロロアンチモネート（ $SbCl_6$ ） $^-$ 等を挙げることができる。

【0035】また、陰イオン $[B]^{n-}$ は、下記一般式、
 $[LX_{b-1}(OH)]^{n-}$

で表される構造のものも好ましく用いることができる。L, X, bは上記と同様である。また、その他用いることのできる陰イオンとしては、過塩素酸イオン (ClO_4^-)、トリフルオロメチル亜硫酸イオン (CF_3SO_3^-)、フルオロスルホン酸イオン (FSO_3^-)、トルエン・スルホン酸陰イオン、トリニトロベンゼン・スルホン酸陰イオン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等を挙げることができる。

【0036】本発明では、このようなオニウム塩の中でも、下記の(イ)～(ハ)の芳香族オニウム塩を使用することが特に有効である。これらの中から、その1種を単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

【0037】(イ) フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メトキシフェニルジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート等のアリールジアゾニウム塩

【0038】(ロ) ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(4-メチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリルクミルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等のジアリールヨードニウム塩

【0039】(ハ) トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4, 4'-ビス(ジフェニルスルフォニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、4, 4'-ビス(ジフェニルスルフォニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロホスフェート、4, 4'-ビス[ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルフォニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロホスフェート、4, 4'-ビス[ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルフォニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロホスフェート、4-[4'-(ベンゾイル)フェニルチオ]フェニル-ジ(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-[4'-(ベンゾイル)フェニルチオ]フェニル-ジ(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニル-ジ(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等のトリアリールスルホニウム塩

【0040】また、その他好ましいものとしては、(η⁵-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) [(1,

2, 3, 4, 5, 6-η)- (1-メチルエチル)ベンゼン]-アイアン-ヘキサフルオロホスフェート等の鉄-アレーン錯体や、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム、トリス(エチルアセトナトアセタト)アルミニウム、トリス(サリチルアルデヒダト)アルミニウム等のアルミニウム錯体とトリフェニルシラノール等のシラノール類との混合物等も挙げることができる。

【0041】これらの中でも、実用面と光感度の観点から、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、鉄-アレーン錯体を用いることが好ましい。

【0042】上記(A)エポキシド構造を分子内に1つもしくは2つ以上有するカチオン重合性有機化合物に対する(C)エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の使用割合は特に限定されず、本発明の目的を阻害しない範囲内で概ね通常の使用割合で使用すればよいが、例えば、(A)エポキシド構造を分子内に1つもしくは2つ以上有するカチオン重合性有機化合物100重量部に対して、(C)エネルギー線感受性カチオン重合開始剤0.05～10重量部、好ましくは0.5～10重量部とすることができる。少なすぎると硬化が不十分となりやすく、多すぎると硬化物の強度に悪影響を与える場合がある。

【0043】本発明の光学的立体造形用樹脂組成物には、必須ではないが、必要に応じて光増感剤などを配合することができる。例えば、アントラセン誘導体、ピレン誘導体等の光増感剤を併用することにより、これらを配合しない場合に比べて光学的立体造形を行った際の硬化速度がさらに向上し、樹脂組成物として好ましいものになる。

【0044】また、本発明の光学的立体造形用樹脂組成物には、必須ではないが、必要に応じて(D)ラジカル重合性有機物質、および、(E)エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤を使用することができる。

【0045】(D)ラジカル重合性有機物質とは、エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤の存在下、エネルギー線照射により高分子化または架橋反応するラジカル重合性有機化合物で、好ましくは1分子中に少なくとも1個以上の不飽和二重結合を有する化合物である。

【0046】かかる化合物としては、例えば、アクリレート化合物、メタクリレート化合物、アリルウレタン化合物、不飽和ポリエステル化合物、スチレン系化合物等を挙げることができる。

【0047】かかるラジカル重合性有機化合物の中でも(メタ)アクリル基を有する化合物は、合成、入手が容易で、かつ、取り扱いも容易であることから、好ましい。例えば、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート、アルコール類の(メタ)アクリル酸エステル等を挙げることができる。

【0048】ここで、エポキシ（メタ）アクリレートとは、例えば、従来公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂などと、（メタ）アクリル酸とを反応させて得られる（メタ）アクリレートである。

【0049】これらのエポキシ（メタ）アクリレートのうち、特に好ましいのは、芳香族エポキシ樹脂の（メタ）アクリレートであり、少なくとも1個の芳香核を有する多価フェノールまたはそのアルキレンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテルを、（メタ）アクリル酸と反応させて得られる（メタ）アクリレートである。例えば、ビスフェノールA、またはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテルを、（メタ）アクリル酸と反応させて得られる（メタ）アクリレート、エポキシノボラック樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させて得られる（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0050】ウレタン（メタ）アクリレートとして好ましいものとしては、1種または2種以上の水酸基含有ポリエステルや水酸基含有ポリエーテルに水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとイソシアネート類を反応させて得られる（メタ）アクリレートや、水酸基含有（メタ）アクリル酸とイソシアネート類を反応させて得られる（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0051】ここで使用する水酸基含有ポリエステルとして好ましいものは、1種または2種以上の多価アルコールと、1種または2種以上の多塩基酸との反応によって得られる水酸基含有ポリエステルであって、多価アルコールとしては、例えば1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等を挙げることができる。多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、テレフタル酸、無水フタル酸、トリメリット酸等を挙げることができる。

【0052】また、水酸基含有ポリエーテルとして好ましいのは、多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することによって得られる水酸基含有ポリエーテルであって、多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。アルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等を挙げることができる。

【0053】さらに、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとして好ましいものは、多価アルコールと（メタ）アクリル酸のエステル化反応によって得られる水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルであって、多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示で

きる。かかる水酸基含有（メタ）アクリル酸のうち、二価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化反応によって得られる水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルが特に好ましく、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートを挙げることができる。

【0054】イソシアネート類としては、分子中に少なくとも1個以上のイソシアネート基を持つ化合物が好ましく、トリレンジイソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの二価のイソシアネート化合物が特に好ましい。

【0055】ポリエステル（メタ）アクリレートとして好ましいのは、水酸基含有ポリエステルと（メタ）アクリル酸とを反応させて得られるポリエステル（メタ）アクリレートである。ここで使用する水酸基含有ポリエステルとして好ましいものは、1種または2種以上の多価アルコールと、1種または2種以上の1塩基酸、多塩基酸とのエステル化反応によって得られる水酸基含有ポリエステルであって、多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。1塩基酸としては、例えば、蟻酸、酢酸、酪酸、安息香酸等を挙げることができる。多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、テレフタル酸、無水フタル酸、トリメリット酸等を挙げることができる。

【0056】ポリエーテル（メタ）アクリレートとして好ましいものは、水酸基含有ポリエーテルと、（メタ）アクリル酸とを反応させて得られるポリエーテル（メタ）アクリレートである。ここで使用する水酸基含有ポリエーテルとして好ましいものは、多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することによって得られる水酸基含有ポリエーテルであって、多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。アルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等を挙げることができる。

【0057】アルコール類の（メタ）アクリル酸エステルとして好ましいものは、分子中に少なくとも1個の水酸基を持つ芳香族または脂肪族アルコール、およびそのアルキレンオキサイド付加体と（メタ）アクリル酸とを反応させて得られる（メタ）アクリレートであり、例えば、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレ

ト、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ε-カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0058】これら(D)ラジカル重合性有機化合物は、その100重量部当たり50重量部以上が、分子中に(メタ)アクリル基を有する化合物であることが、硬化速度の観点から好ましい。

【0059】(E)エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤とは、エネルギー線照射によってラジカル重合を開始させることが可能な化合物であり、アセトフェノン系化合物、ベンジル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物等のケトン系化合物が好ましい。

【0060】アセトフェノン系化合物としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシメチル-2-メチルプロピオフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ターシャリブチルジクロロアセトフェノン、p-ターシャリブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1,2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1,2-ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等を挙げることができる。

【0061】ベンジル系化合物としては、例えば、ベンジル、アニシル等を挙げることができる。

【0062】ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラーケトン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド等を挙げることができる。

【0063】チオキサントン系化合物としては、例えば、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-

エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等を挙げることができる。

【0064】これらの(E)エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤は、1種あるいは2種以上のものを所望の性能に応じて配合して使用することができる。

【0065】以上のような(E)エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤は、(D)ラジカル重合性有機物質に対して0.05~10重量%、好ましくは0.1~10重量%配合される。この範囲を上回ると十分な強度の硬化物が得られない場合があり、下回ると樹脂が十分硬化しないことがある。

【0066】また、本発明の光学的立体造形用樹脂組成物には、必須ではないが、上記式(1)で表される

(B)両末端に水酸基を有するポリエーテル以外の熱可塑性高分子化合物を、本発明の目的を阻害しない範囲内で所望により配合することができる。かかる熱可塑性高分子化合物としては、室温において液体または固体であり、室温において樹脂組成物と均一に混和する高分子化合物であればよく、例えば、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブタジエン等を挙げることができる。このような熱可塑性高分子化合物を配合した本発明の樹脂組成物は、これらを配合しない場合に比べて、光学的立体造形を行った際の硬化物の機械物性が更に上昇し、光学的立体造形用樹脂組成物として好ましいものになる。

【0067】また、本発明の光学的立体造形用樹脂組成物には、必須ではないが、本発明の目的を阻害しない範囲内で所望により充填剤を配合することができる。充填剤としては、無機および有機の粉末状、フレーク状、繊維状物質を使用することができる。

【0068】無機の充填剤の例としては、例えば、ガラス粉末、マイカ粉末、シリカまたは石英粉末、炭素粉末、炭酸カルシウム粉末、アルミナ粉末、水酸化アルミニウム粉末、ケイ酸アルミニウム粉末、ケイ酸ジルコニウム粉末、酸化鉄粉末、硫酸バリウム粉末、カオリン、ドロマイト、金属粉末、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト、金属ホイスカー、炭酸カルシウムホイスカー、中空ガラスパール、あるいはこれらの表面をカップリング剤で処理し、表面に有機基をつけたものなどが挙げられる。

【0069】有機の充填剤の例としては、例えば、パール粉末、ナイロン粉末、ポリエチレン粉末、架橋ポリスチレン粉末、架橋アクリル樹脂粉末、架橋フェノール樹脂粉末、架橋尿素樹脂粉末、架橋メラミン樹脂粉末、架橋エポキシ樹脂粉末、ゴム粉末、あるいはこれらの表面にエポキシ基、アクリル基、水酸基などの反応性基をつけたものなどが挙げられる。

【0070】また、本発明の目的を阻害しない範囲内で、熱感応性カチオン重合開始剤、顔料、染料などの着

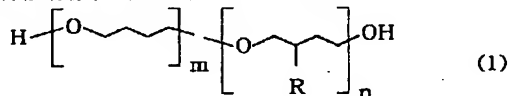
色剤、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、難燃剤、酸化防止剤、安定剤などの各種樹脂添加剤などを添加することができる。上記熱感受性カチオン重合開始剤としては、例えば、特開昭 57-49613 号公報、特開昭 58-37004 号公報記載の脂肪族オニウム塩などが挙げられる。

【0071】上述のように、本発明においては、本発明の効果を阻害しない範囲内で、所望により上記のような熱可塑性高分子化合物、充填剤、熱感受性カチオン重合開始剤、顔料、染料、着色剤、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、難燃剤、酸化防止剤、安定剤などの各種樹脂添加剤などを、通常の使用の範囲で併用することができるが、硬化性などの点から、これらの総量は、本発明の光造形用樹脂組成物の総量に対して 200 重量%以下とするのが好ましい。

【0072】本発明の光造形用樹脂組成物は活性エネルギー線の照射により硬化するが、活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波などを挙げることができ、紫外線が経済的に最も好ましい。紫外線の光源としては、紫外線レーザー、水銀ランプ、キセノンレーザー、メタルハライドランプなどがあるが、集光性が良好であることから、レーザー光線が特に好ましい。

【0073】更に、好ましいレーザーとしては、アルゴンイオンレーザー (333 nm、351 nm、364 nm のすべて、またはその中の 1 つもしくは 2 つの波長の光からなる)、ヘリウムカドミウムレーザー (325 nm)、更に Nd-YAG レーザを非線形結晶を用いて 1/3 波長に変換したレーザー光 (355 nm) などを挙げることができる。

【0074】次に、本発明の光学的立体造形方法について詳述する。まず、エネルギー線硬化性樹脂組成物として、上記した本発明の光学的立体造形用樹脂組成物を用意する。即ち、必須の構成成分として、(A) エポキシド構造を分子内に 1 つもしくは 2 つ以上有するカチオン重合性有機化合物と、(B) 下記式 (1)、



(式中、m および n は、平均分子量 500 ~ 10000 を与え、m : n = 100 : 0 ~ 0 : 100 である数であり、m ≠ 0 かつ n ≠ 0 の場合はブロック共重合、ランダム共重合または交互共重合のいずれの形態での重合をも表し、R は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基である) で表される構成単位を有する、両末端に水酸基を有するポリエーテルと、(C) エネルギー線感受性カチオン重合開始剤と、必要に応じて、(D) ラジカル重合性有機物質と、(E) エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤と、さらに、その他の材料とから、光学的立体造形用樹脂組成物を得る。

【0075】この工程は周知の方法により行えばよく、例えば、これらの材料を十分混合する。具体的な混合方法としては、例えば、プロペラの回転に伴う攪拌力を利用する攪拌法や、ロール練り混み法などが挙げられる。上記 (A) ~ (E) の好ましい配合比、また必要に応じて配合される添加剤の種類及びその配合比は、本発明の光学的立体造形用樹脂組成物について述べたものと同じ範囲または種類を使用することができる。このようにして得られた光学的立体造形用樹脂組成物からなるエネルギー線硬化性樹脂組成物は概ね室温で液状である。

【0076】次に、上記エネルギー線硬化性樹脂組成物の任意の表面に、エネルギー線を照射し、このエネルギー線硬化性樹脂組成物のエネルギー線照射表面を硬化させて所望の厚さの硬化層を形成し、その後、この硬化層上に前述のエネルギー線硬化性樹脂組成物をさらに供給して、これを同様に硬化させて前述の硬化層と連続した硬化層を得る積層操作を行い、この操作を繰り返すことによって三次元の立体物を得る。

【0077】本発明の光学的立体造形方法に使用する活性エネルギー線の種類は、本発明の樹脂組成物を硬化させる活性エネルギー線と同じである。すなわち、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波などが挙げられ、紫外線が経済的に最も好ましい。紫外線の光源としては、紫外線レーザー、水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプなどがあるが、集光性が良好なことからレーザー光線が特に好ましい。

【0078】また、好ましいレーザーとしては、アルゴンイオンレーザー (333 nm、351 nm、364 nm のすべて、またはその中の 1 つもしくは 2 つの波長の光からなる)、ヘリウムカドミウムレーザー (325 nm)、更に Nd-YAG レーザを非線形結晶を用いて 1/3 波長に変換したレーザー光 (355 nm) などを挙げることができる。

【0079】さらに、得られた三次元の立体物は、必要に応じてさらに加熱またはエネルギー線の照射を行うことで後硬化を施すことにより、耐熱性をさらに向上させることができる。加熱の方法としては、恒温槽や熱硬化炉などを用いることが好ましく、加熱温度は 60 ~ 250 °C の範囲が好ましい。

【0080】エネルギー線としては紫外線、電子線、X線、放射線、高周波などがあり、紫外線が最も好ましい。紫外線の光源としては、水銀ランプ、蛍光ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプなどが挙げられる。

【0081】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明する。

実施例 1 ~ 18 及び比較例 1 ~ 5

下記の表 1 ~ 3 に示す配合で樹脂を十分に混合して、各実施例および比較例の光学的立体造形用樹脂組成物を得

た（なお、表1～3に示す配合量は重量部を示す）。次に、得られた樹脂組成物入りの容器と、容器内を上下動するNCテーブルと、Nd-YAGレーザを非線形結晶を用いて1/3波長に変換したレーザ光源（355nm）と、光学系と、制御用コンピュータを中心とした制御部とからなる光学的立体造形システムを用いて、この樹脂組成物からCADデータを元に、0.1mmピッチで積層して、荷重たわみ温度測定用試験片（JIS K-7191、7192、高さ12.7mm、幅6.4mm、長さ127mm）および引っ張り試験用試験片（JIS K-7161、K-7162、1A形試験片）を作製した。

【0082】本発明に係る光学的立体造形システムの操作を図を参照して説明する。図1に示すように、まず、NCテーブル2を樹脂5中に位置させて、テーブル2上に、上記ピッチに相当する深度の未硬化樹脂層を形成する。次に、CADデータを元に、制御部1からの信号に従って光学系3を制御して、レーザ4からのレーザ光線6を未硬化樹脂表面に走査照射して、第1硬化層7を得る（図2参照）。次に、制御部1からの信号に従ってNCテーブル2を下降させ、第1硬化層7上にさらに上記ピッチに相当する深度の未硬化樹脂層を形成する（図3参照）。同様にレーザ光線6を走査照射して第2硬化層8を得る（図4参照）。以下、同様にして積層する。

【0083】得られた荷重たわみ温度測定用試験片は、120℃で1時間加熱処理した後にJIS K-7191、7192に従って荷重たわみ温度を測定した。また、引っ張り試験用試験片については、JIS K-7161、7162に従って引っ張り試験を行い、引っ張り破断歪み（柔軟性）を測定した。

【0084】得られた荷重たわみ温度を耐熱性、引っ張り試験での引っ張り破断歪みを柔軟性の指標とした。

【0085】また、同一の条件で、設計寸法縦150mm、横150mm、高さ20mmの試験片を作製し、この試験片の縦横各10箇所づつ長さを測定して、設計寸法からの測定値のずれの平均値を寸法誤差とした。以上の結果を下記の表1～3に示す。なお、各実施例および比較例で使用した化合物は以下の通りである。

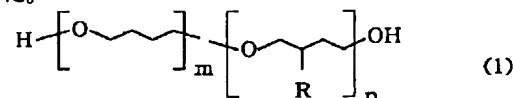
【0086】(A) エポキシド構造を分子内に1つもしくは2つ以上有するカチオン重合性有機化合物としては、下記のものを使用した。

- (A) -1: 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート
(A) -2: 1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル
(A) -3: ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート
(A) -4: ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量183）
(A) -5: 2, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘ

キシル) プロパン

(A) -6: ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メタン

【0087】(B) 下記一般式(1)で表される構成単位を有する両末端に水酸基を有するポリエーテルとしては、下記のパラメータ、置換基、分子量の化合物を使用した。



(B) -1: m:n=95:5、平均分子量2000、R=メチル基

(B) -2: m:n=80:20、平均分子量4000、R=メチル基

(B) -3: m:n=100:0、平均分子量4000

(B) -4: m:n=50:50、平均分子量4000、R=メチル基

(B) -5: m:n=0:100、平均分子量2000、R=エチル基

(B) -6: m:n=80:20、平均分子量2000、R=メチル基

(B) -7: m:n=80:20、平均分子量13000、R=メチル基

(B) -8: m:n=80:20、平均分子量4000、R=デシル基

(B) -9: 1, 4-ブタンジオールのプロピレンオキシド付加物（平均分子量2000）

【0088】(C) エネルギー線感受性カチオン重合開始剤としては下記のものを使用した。

(C) -1: 4, 4'-ビス[ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルフォニオ]フェニルスルフィドビス-ヘキサフルオロアンチモネート

(C) -2: 4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジ-4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

【0089】(D) ラジカル重合性有機物質としては下記のものを使用した。

(D) -1: トリメチロールプロパントリアクリレート
(D) -2: ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

【0090】(E) エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤としては下記のものを使用した。

(E) -1: 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン

(E) -2: 1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン

【0091】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
(A) - 1	60	50	—	—	—	—	—	—	—	60
(A) - 2	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—
(A) - 3	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—
(A) - 4	—	—	—	60	—	—	60	—	—	—
(A) - 5	—	—	—	—	60	—	—	60	—	—
(A) - 6	—	—	—	—	—	60	—	—	60	—
(B) - 2	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
(C) - 1	2	2	2	—	—	—	—	—	—	2
(C) - 2	—	—	—	2	2	2	2	2	2	—
(D) - 1	—	—	—	—	—	—	20	10	—	20
(D) - 2	—	—	—	—	—	—	20	30	40	10
(E) - 1	—	—	—	—	—	—	1	—	1	1
(E) - 2	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—
水酸基／エポキシ基 の比	4/96	4/96	6/94	6/94	4/96	3/87	6/94	4/96	3/97	4/96
荷重たわみ温度 (℃)	90	80	60	85	110	113	120	142	143	135
引っ張り伸び (%)	30	35	43	36	28	25	21	23	22	26
寸法誤差 (縦、mm)	0.1	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	0.2	0.1	0.1	0.1
寸法誤差 (横、mm)	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	0.2	0.2

【0092】

【表2】

	比較例1	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
(A) - 5	100	97	90	24	15
(B) - 2	0	3	10	76	85
(C) - 1	2	2	2	2	2
水酸基／エポキシ基の比	0/100	0.2/99.8	0.7/99.3	16/84	25/75
荷重たわみ温度 (℃)	200	160	140	80	40
引っ張り伸び (%)	2	12	18	36	40
寸法誤差 (縦、mm)	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
寸法誤差 (横、mm)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1

【0093】

【表3】

	21				22			
	実施例 15	実施例 16*1	実施例 17	実施例 18	比較例 2	比較例 3*2	比較例 4	比較例 5
(A) - 5	60	60	60	60	60	60	60	60
(B) - 1	40	-	-	-	-	-	-	-
(B) - 3	-	40	-	-	-	-	-	-
(B) - 4	-	-	40	-	-	-	-	-
(B) - 5	-	-	-	40	-	-	-	-
(B) - 6	-	-	-	-	40	-	-	-
(B) - 7	-	-	-	-	-	40	-	-
(B) - 8	-	-	-	-	-	-	40	-
(B) - 9	-	-	-	-	-	-	-	40
(C) - 1	2	2	2	2	2	2	2	2
水酸基/エポキシ基の比	7/93	4/96	4/96	7/93	44/56	1/99	4/96	7/93
荷重時の温度(℃)	100	103	102	105	110	-	60	55
引っ張り伸び(%)	23	27	23	26	9	-	11	9
寸法誤差(縦,mm)	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	-	0.1	0.2
寸法誤差(横,mm)	0.0	0.1	0.1	0.0	0.2	-	0.1	0.1

* 1 : 実施例 16 については、室温で結晶が析出したので、50℃に加熱して行った。

* 2 : 比較例 3 は粘度が高く、造形することができなかった。

【0094】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明の光学的立体造形用樹脂組成物においては、酸素による硬化阻害が起こらず、変形が少ないという優れた特徴を有し、また、硬化時の収縮も小さいために、所望の寸法の造形物を得ることが容易であり、しかも得られた造形物の荷重たわみ性や引っ張り伸び性が極めて良好である。よって、光学的立体造形方法に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】光学的立体造形システムにおいて、未硬化樹脂層を形成する工程を示す説明図である。

【図 2】光学的立体造形システムにおいて、第 1 硬化層

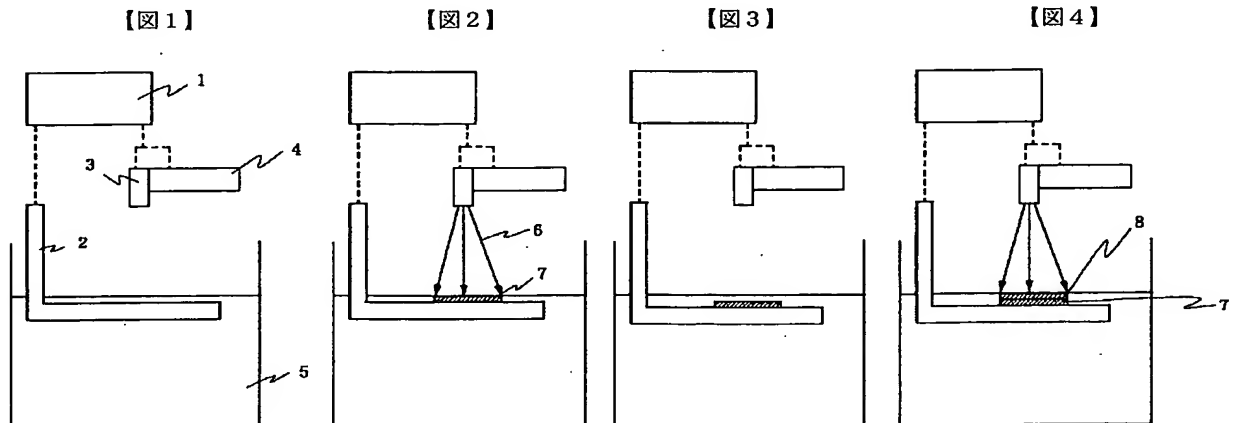
を得る工程を示す説明図である。

【図 3】光学的立体造形システムにおいて、第 1 硬化層上にさらに未硬化樹脂層を形成する工程を示す説明図である。

【図 4】光学的立体造形システムにおいて、第 2 硬化層を得る工程を示す説明図である。

【符号の説明】

- 1 制御部
- 2 NCテーブル
- 3 光学系
- 4 レーザ
- 5 樹脂
- 6 レーザ光線
- 7 第 1 硬化層
- 8 第 2 硬化層



フロントページの続き

F ターム(参考) 4F213 AA32 AA44A AB04 WL02
WL12 WL23 WL92
4J036 AA01 AF27 AJ09 AJ10 AK10
CA03 CA04 CD12 EA02 EA03
EA04 EA09 EA10 FA02 FA05
FB05 FB11 FB12 GA01 GA03
GA07 GA15 GA17 GA22 GA24
GA25 GA29 HA01 HA02 HA03
JA15